

<p>94-160888/20 D25 E14 INST FRANCAIS DU PETROLE 92.10.28 92FR-013080 (94.04.29) C07C 15/107, 2/66 Prodn of phenyl=alkane(s) - by using catalyst based on modified zeolite Y C94-073641 Addnl. Data: JOLY J, BOITIAUX J</p>	<p>INSF 92.10.28 *FR 2697246-A1 D(11-A1B1, 11-D4) E(10-J2B3) N(6-B)</p>
<p>The simultaneous prodn. of 2-, 3-, 4-, 5- and 6-phenyl alkanes is effected by the alkylation of benzene using a 9-16C linear olefin in the presence of a solid zeolite catalyst.</p> <p>The catalyst comprises a matrix and a de-aluminised HY zeolite contg. hardly any extra-cellular Al, and having a Na content less than 0.25%, a cell parameter less than 24.55×10^{-10} m; and a BET surface area greater than 300 m²/g.</p> <p>The process is carried out at 1-10 MPa and a temp. less than 300°C, spatial velocity of 0.5-50 and a benzene: olefin(s) molar ratio of 1-20.</p> <p><u>USE</u> The phenyl-alkanes obtained are used in the form-</p>	<p>ulation (after sulphonation) of bio-degradable detergents.</p> <p><u>ADVANTAGES</u> The present invention overcomes safety and disposal problems which are incurred in the usual techniques using HF- and AlCl₃-based catalyst. The latter techniques also involve difficulties in sepn. of catalyst from the reaction prods.</p> <p>The new catalyst are very active and resistant to de-activation, and they give selectivities similar to those obtd. in classical processes.</p> <p><u>OLEFIN REACTANT</u> 10-14C linear olefins are prefcd.</p> <p><u>PREFERRED CATALYST</u> The matrix is chosen from a clay, alumina, silica, magnesia, zirconia, oxides of titanium and boron, or a combination.</p> <p>The Si:Al ratio is 8-70 (more pref. 15-25). The zeolite content of the catalyst is 20-98% (more pref. 40-98%).</p> <p>FR2697246-A+</p>

The cell parameter is between 24.39×10^{-10} m to 24.21×10^{-10} m. and the surface area is more than 450 m²/g.

PREFERRED CONDITIONS

The prod. obtd. from the alkylation zone is fractionated into:

- (a) a first fraction contg. unconverted benzene,
- (b) a second fraction contg. at least one un-converted linear olefin;
- (c) a third fraction contg. phenyl-alkanes; and
- (d) a fourth fraction contg. at least one poly-alkyl benzene, which is re-cycled to the alkylation reactor.

Pref. at least part of the first and second fractions is recycled to the reactor zone.

EXAMPLE

A catalyst was prepared using as prim. material a zeolite NaY of formula $\text{NaAlO}_2(\text{SiO}_2)_{2.5}$, which had the following characteristics: global Si:Al atomic ratio = 2.5; crystal parameter (a_0) = 24.69×10^{-10} m; water vapour adsorption capacity (25°C) = 26%; surface area 880 m²/g.

This was subjected to 5 exchanges with 2M NH_4NO_3 soln. at 95°C for 1.5 hr, to give a zeolite NH_4Y contg. 0.95% Na. This was stabilised in an oven at 770°C for 4 hrs. and then subjected to an acid treatment with 3N. HNO_3 ,

(9 cm³/g of solid) at 95°C for 3 hrs. followed by a similar treatment, but with 0.5N. HNO_3 .

The zeolite obtd. contain 0.2% Na, had an Si:Al global atomic ratio of 28, crystalline parameter (a_0) equal to 24.24×10^{-10} m, surface area 770 m²/g, and water absorption capacity of 5%. It was formed into extrudates with 20% of alumina and calcined at 550°C. This was designated catalyst (B).

A similar catalyst (but not conforming to the invention) was prepared from mordenite zeolite (catalyst A).

The 2 catalysts were tested in the alkylation of benzene by 1-dodecene at 50°C, 4 MPa, LHSV 3 x vol. of catalyst, and benzene to 1-dodecene ratio of 5.5. The results are as follows:

<u>Charge compsn. (%wt)</u>	<u>Catalyst A</u>	<u>Catalyst B</u>
Benzene	71.7	72.3
1-dodecene	28.3	27.7
<u>Prod. compsn. % wt.</u>		
2-phenylalkane	77.34	26.92
3-phenylalkane	10.83	20

FR2697246-A+/1

94-160888/20

4-phenylalkane	0.98	19
5-phenylalkane	0	11.5
6-phenylalkane	0	11.48
Di:dodecylbenzene	10.10	10
Heavy residue	0.75	1.1

From this it can be seen that only catalyst (B), contg. de-aluminised zeolite Y, gave a homogeneous distribution of phenyl-alkanes (similar to that generally obtd. with HF or AlCl₃ catalysts), whereas catalyst A gave mainly 2- and 3-phenylalkanes. (13pp2003EDDwgNo0/0)

FR2697246-A/2

(11) N° de publication :

(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 697 246

(21) N° d'enregistrement national :

92 13080

(51) Int. Cl. : C 07 C 15/107, 2/08

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 28.10.92.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 29.04.94 Bulletin 94/17.(58) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du
présent fascicule.(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :(71) Demandeur(s) : INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
— FR.(72) Inventeur(s) : Joly Jean-François et Bollieux Jean-
Paul.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) Procédé de production de phénylalcane utilisant un catalyseur à base de zéolithe Y modifiée.

(57) L'invention concerne un procédé de production simultané de 2-, 3-, 4-, 5-, 6-phénylalcane par alkylation du benzène au moyen d'au moins une oléfine linéaire comprenant de 9 à 16 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur constitué d'une matrice et d'une zéolithe HY désaluminée ne contenant pratiquement pas d'espèces aluminiques extra-réseau, présentant une teneur en Na inférieure à 0,25 % poids, un paramètre cristallin de la maille élémentaire inférieure à $24,55 \cdot 10^{-8}$ m, une surface spécifique B.E.T. supérieure à 300 m²/g, ledit procédé étant effectué à une température inférieure à 300° C, une pression entre 1 et 10 MPa, une vitesse spatiale de 0,50 à 50 et un rapport molaire benzène/oléfines compris entre 1 et 20.

FR 2 697 246 - A1



94160888

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne un procédé de production de phénylalcane par alkylation du benzène au moyen d'oléfine(s) linéaire(s) comprenant de 9 à 16 atomes de carbone par molécule, plus particulièrement de 10 à 14 atomes de carbone par molécule, en présence d'au moins un catalyseur à base de zéolithe Y désaluminée.

Les phénylalcane obtenus selon l'invention constituent des composés pour la formulation, après sulfonation, de détergents biodégradables.

Actuellement, les bases pour détergents biodégradables font largement appel aux alkylbenzènes linéaires. La production de ce type de composés est en croissance régulière : elle avoisine 650000 tonnes/an à l'échelle de l'Europe de l'ouest par exemple. Une des propriétés principales recherchée pour ces composés, après l'étape de sulfonation, est, outre leur pouvoir détergent, leur biodégradabilité. Pour assurer une biodégradabilité maximale, le groupement alkyl doit être linéaire et long, la distance entre le groupe sulfonate et le carbone terminal de la chaîne linéaire doit être maximal. Les agents d'alkylation du benzène les plus intéressants sont constitués par les oléfines linéaires en C₉-C₁₆, et de préférence en C₁₀-C₁₄.

Les alkylbenzènes linéaires obtenus par alkylation du benzène au moyen d'oléfine(s) linéaire(s) sont préparés aujourd'hui par deux grands procédés.

Le premier procédé est licencié par UOP et utilise, lors de l'étape d'alkylation du benzène, de l'acide fluorhydrique comme catalyseur acide. Le second procédé est licencié par ARCO Technology Inc. et utilise un catalyseur de type Friedel-Craft, en particulier à base de AlCl₃. Ces deux procédés conduisent à la formation de 2-, 3-, 4-, 5- et 6- phénylalcane.

Le principal inconvénient de ces procédés est lié à des contraintes d'environnement. Le procédé UOP, basé sur l'utilisation d'acide fluorhydrique pose des problèmes de sécurité sévères d'une part et de retraitement de déchets d'autre part. Le procédé ARCO pose le problème classique des procédés basés sur des catalyseurs de type Friedel-Craft, en l'occurrence le problème des rejets ; en effet pour ce type de procédé, il est

nécessaire de neutraliser les effluents par une solution basique en sortie de réacteur. A ces divers inconvénients s'ajoutent pour les deux procédés les difficultés liées à la séparation du catalyseur des produits de la réaction.

5 Ces diverses contraintes expliquent l'intérêt qu'il y aurait à mettre au point un procédé d'alkylation du benzène par les oléfines linéaires en présence d'un catalyseur solide permettant d'obtenir des sélectivités voisines de celles obtenues dans les deux procédés décrits ci-avant.

10 L'art antérieur fait essentiellement état de l'utilisation de catalyseurs possédant des propriétés de sélectivité géométrique et conduisant à une sélectivité améliorée en 2- et 3- phénylalcane. Ils ne permettent pas d'obtenir des distributions de phénylalcane voisines de celles obtenus avec HF ou AlCl_3 . Lesdits catalyseurs présentant des propriétés de sélectivité
15 géométrique sont constitués de zéolithes. Ainsi le brevet US-A-4301317 a revendiqué toute une série de zéolithes dont : la cancrinite, la gmelinite, la mordenite, l'offérite et la ZSM-12. Ces zéolithes sont, en particulier, caractérisées en ce que leur ouverture des pores est comprise entre environ 6 et environ 7 Å en diamètre ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

20

Les zéolithes Y qui présentent une ouverture de pores voisine de 7,4 Å n'entrent pas dans le cadre du brevet US-A-4,301,317. Concernant l'emploi de zéolithes Y, le brevet EP-160.144 revendique l'utilisation de zéolithes Y mal cristallisées (cristallinité comprise entre 30 et 80 %), le brevet
25 US-A-5,036,033 revendique l'utilisation de zéolithes Y riches en cations ammonium [teneur supérieure à 250 ppm calculé sous forme $(\text{NH}_4)_2\text{O}$].

Nous avons découvert que l'utilisation de zéolithes Y désaluminées, de rapport atomique Si/Al global supérieur à 4, de préférence compris entre 8
30 et 70 et encore plus avantageusement compris entre 15 et 25, et ne contenant pas d'espèces aluminiques extra-réseau, présentent, en alkylation du benzène au moyen d'oléfine(s) linéaire(s) comprenant de 9 à 16 atomes de carbone par molécule, plus particulièrement de 10 à 14 atomes de carbone par molécule, des performances catalytiques supérieures à celles des
35 catalyseurs décrits dans l'art antérieur. Ces nouveaux catalyseurs sont notamment à la fois très actifs, très résistants à la désactivation et conduisent

à des sélectivités en phénylalcane voisines de celles obtenues dans les procédés classiques utilisant HF ou AlCl_3 comme catalyseur.

La zéolithe Y désaluminée est employée seule ou en mélange avec un
5 liant ou une matrice généralement choisis dans le groupe formé par les argiles, les a'umines, la silice, la magnésie, la zircone, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et toute combinaison d'au moins deux de ces oxydes comme la silice-alumine, la silice-magnésie. Toutes les méthodes connues d'agglomération et de mise en forme sont applicables, telles que, par exemple,
10 l'extrusion, le pastillage, la coagulation en gouttes etc..

On utilise ainsi dans le procédé selon l'invention au moins un catalyseur à base de zéolithe Y désaluminée de rapport atomique Si/Al global supérieur à 4, de préférence compris entre 8 et 70, contenant généralement 1
15 à 100 %, de préférence 20 à 98 % et, par exemple 40 à 98 % de ladite zéolithe Y désaluminée et 0 à 99 %, de préférence 2 à 80 %, et, par exemple, 2 à 60 % en poids d'une matrice.

Les zéolithes Y désaluminées et leur préparation sont bien connues. On
20 pourra par exemple se référer au brevet US-A-4,738,940.

La zéolithe Y utilisée dans la présente invention est une zéolithe acide HY caractérisée par différentes spécifications, dont les méthodes de détermination sont précisées dans la suite du texte : un rapport atomique
25 Si/Al global supérieur à 4, de préférence compris entre 8 et 70 ; une teneur en sodium inférieure à 0,25 % poids ; un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire inférieur à $24,55 \cdot 10^{-10}$ m et, de manière préférée, compris entre $24,39 \cdot 10^{-10}$ m et $24,21 \cdot 10^{-10}$ m ; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à environ $300 \text{ m}^2/\text{g}$ et, de préférence, supérieure
30 à environ $450 \text{ m}^2/\text{g}$; une capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C , pour une pression partielle de 3,46 mbar, supérieure à environ 0,5 %, et, de préférence, supérieure à environ 3 %.

La proportion d'espèces aluminiques extra-réseau de la zéolithe Y
35 désaluminée utilisée dans la présente invention est très faible voire nulle ; la teneur en espèces aluminiques est telle que l'on ne détecte pas de signal

attribuable à de telles espèces, soit par résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al en utilisant la technique de la rotation à l'angle magique, soit par spectroscopie infrarouge dans la région des groupes hydroxyles ; de manière plus quantitative, le rapport de l'intensité des signaux correspondant aux
5 espèces aluminiques hors charpente (extra réseau) sur l'intensité des signaux correspondant aux espèces aluminiques de charpente est inférieur à 0,05, pour les deux techniques de caractérisation.

Les différentes caractéristiques précédentes peuvent être mesurées
10 par les méthodes suivantes :

- le rapport atomique Si/Al global peut être mesuré par analyse chimique. Quand les quantités d'aluminium sont faibles, par exemple inférieures à 2 %, pour plus de précision, il est opportun d'utiliser une méthode de dosage par
15 spectrométrie d'adsorption atomique.
- le paramètre de maille peut être calculé à partir du diagramme de diffraction des rayons X, selon la méthode décrite dans la fiche ASTM D 3942-80. Il est clair que pour effectuer ce calcul correctement il
20 faut que la cristallinité du produit soit suffisante.
- la surface spécifique est par exemple déterminée par mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide et calculée selon la méthode classique B.E.T. Les échantillons sont prétraités,
25 avant la mesure, à 500° C sous balayage d'azote sec.
- les pourcentages de reprise en eau (ou capacité d'adsorption de vapeur d'eau) sont par exemple déterminés à l'aide d'un appareillage classique de gravimétrie. L'échantillon est prétraité à 400° C sous vide primaire, puis
30 porté à une température stable de 25° C. On admet ensuite une pression d'eau de 3,46 mbar, ce qui correspond à un rapport P/P_0 d'environ 0,10 (rapport entre la pression partielle d'eau admise dans l'appareil et la pression de vapeur saturante de l'eau à la température de 25° C).

35 On a découvert dans la présente invention que les zéolithes Y désaluminées répondant aux spécifications précitées avaient des propriétés

remarquables pour la production de phénylalcane par alkylation du benzène au moyen de mono-oléfines.

Ces zéolithes sont par exemple fabriquées, généralement à partir d'une
5 zéolithe NaY, par une combinaison appropriée de deux traitements de base :
(a) un traitement hydrothermique qui associe température et pression
partielle de vapeur d'eau, et (b) un traitement acide par, de préférence, un
acide minéral fort et concentré.

10 Généralement la zéolithe NaY à partir de laquelle on prépare la
zéolithe Y utilisée dans l'invention possède un rapport atomique Si/Al global
compris entre environ 1,8 et 3,5 ; il conviendra au préalable d'en abaisser la
teneur pondérale en sodium à moins de 3 % et, de préférence, à moins de
2,5 %. L'abaissement de la teneur en sodium peut s'effectuer par échanges
15 ioniques de la zéolithe NaY dans des solutions de sel d'ammonium (nitrate,
sulfate, oxalate etc..) de concentration en ammonium comprise entre 0,01 et
10 N, à une température comprise entre 10 et 180° C (échange sous pression
autogène éventuellement), pendant une durée supérieure à 10 minutes
environ. La zéolithe NaY possède en outre généralement une surface
20 spécifique comprise entre environ 750 et 950 m²/g.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on fait réagir,
dans une zone de réaction, du benzène avec une charge renfermant au moins
une oléfine linéaire comprenant de 9 à 16 atomes de carbone par molécule, de
25 préférence de 10 à 14 atomes de carbone par molécule, au contact d'un
catalyseur à base d'une zéolithe Y désaluminée ayant les caractéristiques
définies précédemment (réaction d'alkylation), puis on fractionne le produit
obtenu de manière à recueillir séparément une première fraction
renfermant du benzène non converti, une deuxième fraction renfermant au
30 moins une oléfine linéaire C₉-C₁₆ (de préférence C₁₀-C₁₄) non convertie,
une troisième fraction renfermant des 2-, 3-, 4-, 5- et 6- phénylalcane et
une quatrième fraction renfermant au moins un poly-alkylbenzène (ou
fraction poly-alkylbenzène), celle ci étant ensuite, au moins en partie,
recyclée vers ladite zone de réaction où elle réagit donc avec du benzène au
35 contact dudit catalyseur, afin d'être au moins en partie transalkylée

(réaction de transalkylation), et on recueille un mélange de 2-, 3-, 4-, 5- et 6-phénylalcane.

5 Cette variante de l'invention est donc notamment caractérisée par le fait que les réactions d'alkylation et de transalkylation ont lieu conjointement dans la même zone de réaction (c'est-à-dire) dans le même réacteur) en présence du même catalyseur.

10 De manière préférée, la première fraction renfermant du benzène non converti est au moins en partie recyclée vers ladite zone de réaction. De même, de manière préférée, la deuxième fraction renfermant au moins une oléfine linéaire C₉-C₁₆ (habituellement C₁₀-C₁₄) non convertie est au moins en partie recyclée vers ladite zone de réaction.

15 La partie recyclée de la quatrième fraction contient de préférence essentiellement au moins un dialkylbenzène et est de préférence sensiblement exempte d'alkyl-aromatiques lourds qui peuvent être éliminés par fractionnement éventuellement.

20 Le procédé selon la présente invention peut être effectué à une température inférieure à 300° C, par exemple inférieure à 60° C, sous une pression de 1 à 10 MPa, avec un débit d'hydrocarbures liquides (vitesse spatiale) d'environ 0,5 à 50 volumes par volume de catalyseur et par heure et avec un rapport molaire benzène/oléfine(s) compris entre 1 et 20.

25

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur non conforme à l'invention

30

On utilise une mordenite larges pores de la société Tosoh, sous forme sodique référencée TSZ600NAA. Sa formule chimique, à l'état anhydride, est $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_2(\text{SiO}_2)_{5,1}$ et sa teneur en sodium est de 5 % en poids.

35

100 grammes de cette poudre sont portés à reflux à 100° C pendant 2 heures dans une solution de nitrate d'ammonium 4 M avec un rapport V/P

égal à $4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cette opération d'échange cationique est recommencée 3 fois. La teneur pondérale en sodium du produit obtenu est d'environ 500 ppm.

5 Ce produit est ensuite soumis à une attaque acide à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique 4,5 N. le produit est porté à reflux dans la solution aqueuse d'acide nitrique pendant 2 heures, avec un rapport V/P égal à $4 \text{ cm}^3/\text{g}$. Après attaque acide, le produit est lavé à l'eau.

10 La mordenite ainsi obtenue possède une teneur pondérale en sodium égale à 25 ppm, un rapport atomique Si/Al global de 40, un volume microporeux de $0,272 \text{ cm}^3/\text{g}$.

15 La mordenite est ensuite mélangée avec un gel d'alumine (80 % en poids de mordenite et 20 % en poids de gel d'alumine). Le mélange obtenu est mis sous forme d'extrudés de diamètre égal à environ 1,8 mm par passage au travers d'une filière. Les extrudés sont ensuite séchés dans une étuve à 120°C pendant une nuit, puis calcinés sous air sec jusqu'à 550°C environ.

Ce catalyseur est noté A.

20

Exemple 2 : préparation du catalyseur B conforme à l'invention

On utilise comme matière première une zéolithe NaY de formule $\text{NaAlO}_2(\text{SiO}_2)_{2,5}$. Cette zéolithe présente les caractéristiques suivantes :

25

- rapport atomique Si/Al global : 2,5
- paramètre cristallin a_0 : $24,69 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
- capacité d'adsorption de vapeur d'eau à 25°C ($P/P_0=0,1$) : 26 %
- surface spécifique : $880 \text{ m}^2/\text{g}$.

30

Elle est soumise à cinq échanges successifs dans des solutions de nitrate d'ammonium de concentration 2 M, à une température de 95°C , pendant un temps de 1,5 heure, et avec un rapport volume de solution sur poids de zéolithe égal à $8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le taux de sodium de la zéolithe NH_4Y obtenu
35 est de 0,95 %. Ce produit est ensuite introduit rapidement dans un four préchauffé à 770°C et laissé pendant 4 heures en atmosphère statique

(traitement stabilisant). La zéolithe est soumise ensuite à un traitement acide dans les conditions suivantes : le rapport entre le volume de solution d'acide nitrique 3N et le poids de solide est de 9 cm³/g, la température est de 95° C et la durée du traitement de 3 heures. Ensuite un autre traitement dans les mêmes conditions est effectué, mais avec une solution d'acide nitrique 0,5 N.

La zéolithe obtenue possède une teneur pondérale en sodium de 0,2 %, un rapport atomique Si/Al global de 28, un paramètre cristallin a_0 égal à 24,24 10⁻¹⁰ m, une surface spécifique de 770 m²/g et une capacité de reprise en eau de 5 % (à P/Po=0,1).

La zéolithe ainsi obtenue est mise en forme par extrusion avec de l'alumine (80 % de zéolithe et 20 % d'alumine). Les extrudés obtenus sont ensuite séchés puis calcinés à 550° C.

le catalyseur ainsi obtenu, catalyseur conforme à l'invention, est noté B.

Exemple 3

Les deux catalyseurs, A et B, sont chacun testés en alkylation du benzène par le dodécène-1, dans les conditions opératoires suivantes :

- température : 50° C
- pression : 4 MPa
- débit horaire de charge liquide égal à 3 fois le volume du catalyseur
- rapport molaire benzène/dodécène-1 : 5,5

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Catalyseur	A (non conforme)	B (conforme)
Composition de la charge (% poids)		
Benzène	71,7	72,3
Dodécène-1	28,3	27,7
Composition du produit obtenu (% poids)		
2-phénylalcane	77,34	26,92
3-phénylalcane	10,83	20
4-phénylalcane	0,98	19
5-phénylalcane	0	11,5
6-phénylalcane	0	11,48
Didécylbenzène	10,10	10
Résidu lourd	0,75	1,1

- 5 On peut ainsi constater que seul le catalyseur contenant une zéolithe Y désaluminée (catalyseur B) permet d'obtenir une distribution de phénylalcane relativement homogène et relativement proche de celle généralement obtenue avec les procédés utilisant HF ou $AlCl_3$ comme catalyseur. Le catalyseur A produit essentiellement des 2- et 3-
- 10 phénylalcane.

REVENDECATIONS

- 1.- Procédé de production simultanée de 2-, 3-, 4-, 5-, 6-phénylalcane par alkylation du benzène au moyen d'au moins une oléfine linéaire comprenant de 9 à 16 atomes de carbone par molécule, en présence d'un catalyseur solide zéolithique, caractérisé en ce que le catalyseur est constitué d'une matrice et de zéolithe HY désaluminée, ne contenant pratiquement pas d'espèces aluminiques extra-réseau, présentant une teneur en sodium inférieure à 0,25 % poids, un paramètre cristallin de la maille élémentaire inférieur à $24,55 \cdot 10^{-10}$ m, une surface spécifique B.E.T. supérieure à $300 \text{ m}^2/\text{g}$, et que ledit procédé est effectué à une pression de 1 à 10 MPa, une température inférieure à 300°C , une vitesse spatiale de 0,5 à 50 et un rapport molaire benzène/oléfine(s) compris entre 1 et 20.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel le(s) oléfine(s) linéaire(s) contient de 10 à 14 atomes de carbone par molécule.
- 3.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matrice est choisie dans le groupe formé par les argiles, les alumines, la silice, la magnésie, le zircon, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore et leurs combinaisons.
- 4.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport Si/Al est compris entre 8 et 70.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le rapport Si/Al est compris entre 15 et 25.
- 6.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur pondérale en zéolithe dans le catalyseur est comprise entre 20 et 98 %.
- 7.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la teneur pondérale en zéolithe dans le catalyseur est comprise entre 40 et 98 %.

- 8.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le paramètre cristallin de la maille élémentaire est compris entre $24,39 \cdot 10^{-10}$ m et $24,21 \cdot 10^{-10}$ m.
- 5 9.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la surface spécifique est supérieure à $450 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 10.- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le produit obtenu à l'issue de la zone d'alkylation est fractionné en une première fraction renfermant du benzène non converti, une seconde fraction renfermant au moins une oléfine linéaire non convertie, une troisième fraction renfermant les phénylalcane et une quatrième fraction renfermant au moins un polyalkylbenzène, ladite quatrième fraction étant au moins en partie recyclée vers la zone d'alkylation.
- 15 11.- Procédé selon la revendication 10, dans lequel la première fraction est au moins en partie recyclée vers la zone d'alkylation.
- 20 12.- Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, dans lequel la deuxième fraction est au moins en partie recyclée vers la zone d'alkylation.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Inventaires renvoyés de la demande concernée
Catégorie	Classe de document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 662 438 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * page 2, ligne 4 - ligne 24 * * page 5, ligne 6 - ligne 28 *	1-9
A	EP-A-0 469 940 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) ----	
A	EP-A-0 466 558 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) ----	
A	EP-A-0 402 202 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) -----	
		DOMAINE TECHNIQUE RECHERCHES (art. C.I.S.)
		C07C
Date d'établissement de la recherche 16 JUIN 1993		Examinateur J. VAN GEYT
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'ensemble d'un ensemble une revendication ou ensemble-technique général O : divulgation non écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : thème en principe à la base de l'invention E : document de l'état de la technique antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

SPS FORM 100 (01/17)